



(19)

(11) Publication number:

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 2000086997

(51) Intl. Cl.: C11D 3/37 C11D 17

(22) Application date: 27.03.00

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 02.10.01(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: LION CORP

(72) Inventor: ONO MASAHITO
NAKAJIMA KOJI
SUZUKI AYAKO
MIYAKE HIROSHI

(74) Representative:

**(54) STAINPROOFING
DETERGENT
COMPOSITION FOR HARD
SURFACE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stainproofing detergent composition for a hard surface having high cleaning effect and stainproofing effect on the cleaned surface and suitable for the cleaning of a hard surface such as plastics, stainless steel, porcelain enamel, tile, glass and ceramics, especially for the cleaning and stainproofing treatment of bathroom and kitchen sink.

SOLUTION: The objective stainproofing detergent composition for hard surface contains (A) a copolymer of (a)

a vinyl monomer having anionic group, (b) a vinyl monomer having cationic group and (c) a nonionic vinyl monomer at an (a)/(b) molar ratio of 80/20 to 20/80 and a (c)/[(a)+(b)+(c)] weight ratio of 0–50% and (B) a surfactant at an (A)/(B) weight ratio of 1/(1.25–100).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-271094

(P2001-271094A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 D 3/37		C 1 1 D 3/37	4 H 0 0 3
17/08		17/08	
// C 0 9 K 3/00	1 1 2	C 0 9 K 3/00	1 1 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-86997 (P2000-86997)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 小野 雅人

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 中島 浩嗣

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬表面用防汚洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い洗浄効果に加え、洗浄表面への汚れの付着防止効果を併せ持ったプラスチック、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等の硬表面、特に、浴室、キッチンシンクの洗浄、防汚に、好適に使用される硬表面用防汚洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記 (A) 成分及び下記 (B) 成分を含有し、かつ、(A) 成分 / (B) 成分が $1 / 1.25 \sim 1 / 100$ (質量比) であることを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。(A) 成分: (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、
(a) / (b) = $80 / 20 \sim 20 / 80$ (モル比)、
(c) / [(a) + (b) + (c)] = $0 \sim 50$ (質量%) である共重合高分子。(B) 成分: 界面活性剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%) である共重合高分子と、(B) 界面活性剤とを含有し、かつ、上記 (A) 成分/(B) 成分が $1/1.25 \sim 1/100$ (質量比) であることを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

【請求項2】 (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%) である共重合高分子と、(C) 金属イオン封鎖剤又はその塩とを含有することを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

【請求項3】 (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%) である共重合高分子と、(D) 溶剤とを含有することを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い洗浄効果に加え、洗浄表面への汚れの付着防止効果を併せ持ったプラスチック、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等の硬表面、特に、浴室、洗面台、キッチンシンクの洗浄、防汚に、好適に使用される硬表面用防汚洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 一般に、浴室の浴槽、床、壁、天井、排水口、鏡及び洗面器、イス等の用具類や洗面台、キッチン内のシンク、カウンタートップ、また、トイレの便器、便座等のプラスチック（強化プラスチック、人造大理石を含む）、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等からなる硬表面には、その使用場面に応じて様々な汚れが付着している。

【0003】 例えば、浴室の場合は、たんばく質等の含窒素化合物、遊離脂肪酸、グリセライド類、脂肪酸金属塩等であり、洗面台の場合は脂肪酸金属塩等であり、キッチンのシンク、ワークトップでは、調理時や後片付け時の食用油や食材由来の油污等であり、またトイレでは、糞便などの排泄物汚れ等である。また、これらの硬表面は、常に水道水との接触、乾燥を繰り返すため、水道水由来のケイ酸スケールや炭酸スケールが局所的に濃縮されて付着し、一般的にウォータースポット或いは水

垢と呼ばれる汚れとなる。

【0004】 これらの汚れに対しては、様々な洗浄剤組成物が知られているが、従来の洗浄剤組成物の効果は、単に汚れの除去を目的にしたものであり、表面の改質による洗浄後の硬表面への汚れの付着防止効果、或いは完全に防止できない場合は汚れの付着の軽減効果を付与し、再洗浄する際の掃除の労力、頻度を軽減させるという点については何ら考慮されていないものである。

【0005】 一方、特開昭51-83608号公報、特開平2-269200号公報、特開平5-279696号公報、特表平8-510276号公報等には、アミノシロキサン等とノニオン系界面活性剤の混合物からなるもの、アニオン、ノニオン、特定のスルホベタインなどを含有するもの、アルキルグリコシドと特定のベタインなどを含有するもの、ノニオン、特定のアニオンポリマーを含む液体混合物等により洗浄後の硬表面への汚れの付着防止効果の発現を目指した洗浄剤組成物等が開示されている。しかしながら、これらの公報に開示される洗浄剤組成物でも、汚れ付着防止効果、効果の持続性等が十分なレベルであるとはいえず、特に、浴室やキッチンのシンク等のように洗浄操作後にすすぎ処理を行ったり、設備の特性から繰り返し水道水に接触する表面では効果の持続性の面で満足できるレベルではなく、実際に掃除の労力を低減するところまでには至っていない点に課題がある。

【0006】 また、特開昭62-260895号公報には、特定の両性高分子化合物と界面活性剤との併用により、プラスチック表面等の清浄化と同時に帯電防止仕上げを行ない空気中の塵埃の付着を抑制し、また、鏡に使用した場合には曇り防止効果を有する液体清浄剤が開示されている。しかしながら、この液体清浄剤は、処理表面への両性高分子化合物の吸着力が充分ではなく、浴室やキッチンのシンク等のように洗浄操作後にすすぎ処理を行ったり、設備の特性から繰り返し水道水に接触する表面では効果の持続性の面で満足できるレベルではなく、浴室やキッチン等の各種の汚れに対する防汚効果も満足できない点に課題がある。更に、帯電防止及び曇り防止効果の発現には両性高分子化合物を界面活性剤に対し等量以上用いることが特徴であるとされており、より高価な両性高分子化合物を多く用いなければならないことから経済的にも有利ではないものである。特に、洗浄対象や付着する汚れの種類、或いは泡立ち性能との兼合いから界面活性剤を約1%以上必要とする洗浄剤の場合には、さらに多くの両性高分子化合物の添加が必要であり、経済的に有利でなく、両性高分子化合物由来の濁りの発生や不必要な粘度上昇等が起こり、商品としての外観、使い勝手等の面で満足できるものではない点に課題があるのが現状である。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来

の課題及び現状に鑑み、これを解消しようとするものであり、簡単に使用でき、高い洗浄効果を有し、さらに洗浄操作後にすばい処理を行ったり、設備の特性から繰り返し水道水に接触する表面でも充分な汚れ付着防止効果を併せ持ち、プラスチック、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等の各種硬表面に好適に使用可能な硬表面用防汚洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の課題等を解決するために、洗浄対象表面の充分な親水性、或いは親水性の向上により、問題となる各種油性汚れの付着を防止し、同時に、同じく親水性の向上により、水道水の局所的に濃縮に繋がる水滴の形成を抑制しウォータースポット汚れの付着を防止するという観点から鋭意研究を重ねた結果、アニオン性基含有ビニル系単量体、カチオン性基含有ビニル系単量体及びノニオン性ビニル系単量体からなり、これらのモル比及び重量比などを特定すると共に、これらに更に特定の好適な配合剤を配合することにより、上記目的の充分な汚れ付着防止効果を併せ持った、プラスチック、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等の各種硬表面に好適に使用可能な硬表面用防汚洗浄剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明の硬表面用防汚洗浄剤組成物は、次の(1)～

(3)に存する。

(1) (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%)である共重合高分子と、(B) 界面活性剤とを含有し、かつ、上記(A)成分/(B)成分が $1/1.25 \sim 1/100$ (質量比)であることを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

(2) (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%)である共重合高分子と、(C) 金属イオン封鎖剤又はその塩とを含有することを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

(3) (A) (a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%)である共重合高分子と、(D) 溶剤とを含有することを特徴とする硬表面用防汚洗浄剤組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の硬表面用防汚洗浄剤組成物は、

〔1〕第1発明として、下記(A)成分及び下記(B)成分を含有し、かつ、(A)成分/(B)成分が $1/1.25 \sim 1/100$ (質量比)であることを特徴とするものであり、〔2〕第2発明として、下記(A)成分及び下記(C)成分を含有することを特徴とするものであり、〔3〕第3発明として、下記(A)成分及び下記(D)成分を含有することを特徴とするものである。

10 (A)成分：(a) アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、 $(a)/(b) = 80/20 \sim 20/80$ (モル比)、 $(c)/[(a) + (b) + (c)] = 0 \sim 50$ (質量%)である共重合高分子。

(B)成分：界面活性剤

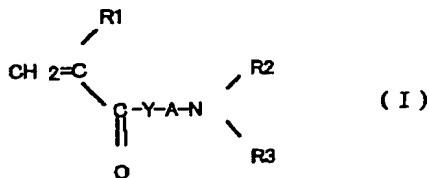
(C)成分：金属イオン封鎖剤又はその塩

(D)成分：溶剤

20 【0010】本発明の第1発明～第3発明(以下、単に「本発明」という)における(A)成分は、a) アニオン性基含有ビニル系単量体、b) カチオン性基含有ビニル系単量体、c) ノニオン性ビニル系単量体からなり、この $(a)/(b)$ が $80/20 \sim 20/80$ (モル比)であり、かつ、 $(c)/[(a) + (b) + (c)]$ が $0 \sim 15$ (質量%、以下、単に「%」という)である共重合高分子が用いられる。この(A)成分におけるa) アニオン性基含有ビニル系単量体は、分子内に少なくとも1つのアニオン性基を持つものであれば、特に限定されずに用いることができる。アニオン性基含有ビニル系単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等のカルボン酸類、又はその塩等が挙げられ、好ましくは、ビニル基を有するカルボン酸類又はその塩、更に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸が望ましい。これらのアニオン性基含有ビニル系単量体は、1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

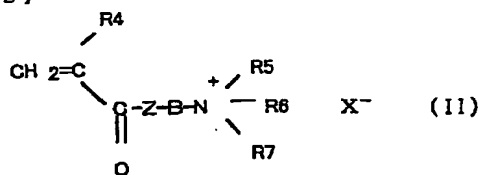
30 【0011】また、b) カチオン性基含有ビニル系単量体は、分子内に少なくとも1つのカチオン性基を持つものであれば、特に限定されずに用いることができる。カチオン性基含有ビニル系単量体としては、例えば、下記一般式(I)及び(II)で表わされるビニル系単量体が挙げられる。

【化1】



〔式中、R₁はH又はメチル基を示し、Yは酸素原子またはNHを示し、Aは炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状アルキル基を示し、水酸基を1つ以上含んでも良く、R₂、R₃はHまたは炭素数1～12のアルキル基を示す。〕

〔化2〕



〔式中R₄はH又はメチル基を示し、Zは酸素原子またはNHを示し、Bは炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状アルキル基を示し、水酸基を1つ以上含んでも良く、R₅、R₆、R₇はHまたは炭素数1～12のアルキル基を示し、X⁻は塩を形成する塩素、臭素等の対イオンを示す。〕

【0012】上記一般式（I）及び（II）で表わされるビニル系単量体としては、具体的には、アクリル酸-N、N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸-N、N-ジエチルアミノエチル、アクリル酸-N、N-ジプロピルアミノエチル、メタクリル酸-N、N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸-N、N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸-N、N-ジプロピルアミノエチル等のアクリル酸-N、N-ジアルキルアミノアルキル、メタクリル酸-N、N-ジアルキルアミノアルキル及びそれらのハロゲン化アルキルによる四級化物等、また、N-〔（N、N-ジメチルアミノ）エチル〕アクリルアミド、N-〔（N、N-ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド、N-〔（N、N-ジエチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド、N-〔（N、N-ジメチルアミノ）エチル〕メタクリルアミド、N-〔（N、N-ジメチルアミノ）プロピル〕メタクリルアミド、N-〔（N、N-ジエチルアミノ）プロピル〕メタクリルアミド等のN-〔（N、N-ジアルキルアミノ）アルキル〕アクリルアミド、N-〔（N、N-ジアルキルアミノ）アルキル〕メタクリルアミド及びこれらのハロゲン化アルキルによる四級化物等が挙げられ、上記ハロゲン化アルキルとしては、例えば、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、ベンジルクロリド等が挙げられる。好ましくは、アクリル酸-N、N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸-N、N

-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩等である。これらのカチオン性基含有ビニル系単量体は、1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0013】上記c）ノニオン性ビニル系単量体は、イオン性基を持たないものであれば特に限定されずに用いることができ、例えば、炭素数1～30の直鎖または分岐鎖状のアクリル酸アルキルエステル類及びメタクリル酸アルキルエステル類、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物等が挙げられる。好ましくは、水に不溶性のノニオン性基含有ビニル系単量体であり、例えば、炭素数2～30の直鎖または分岐鎖状のアクリル酸アルキルエステル類及びメタクリル酸アルキルエステル類、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物等が挙げられ、その具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。ここに示す「水不溶性」とは、25℃における水に対する溶解度が2%以下であることをいう。これらのノニオン性ビニル系単量体は、1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0014】本発明に用いられる上記（A）成分の共重合高分子は、上述のa）、b）の2構成単位、または、a）、b）及びc）の3構成単位からなるものであり、各構成単位a）、b）、c）は、各々1種でも、または、2種以上の組み合わせからなるものでも良い。また、a）、b）、c）の各単量体の構成比は、（a）／（b）＝80／20～20／80（モル比）、好ましくは、70／30～25／75（モル比）、更に好ましくは、60／40～30／70（モル比）であり、かつ、全単量体中に占めるc）の割合、すなわち、（c）／〔（a）＋（b）＋（c）〕が0～50（%）、好ましくは、0.01～30（%）、更に好ましくは、0.1～15（%）となる必要がある。上記a）とb）の比が80／20～20／80の範囲外となる場合は、共重合高分子が処理表面に充分吸着せず、満足できる防汚効果が得られず、また、c）が50%を越える場合は、親水性の向上が不充分で満足な防汚効果が得られないこととなり、好ましくない。

【0015】本発明に用いられる上記（A）成分の共重合高分子は、その製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法で製造することができ、例えば、溶媒として水（例えば、イオン交換水）を用いて、安定して重合させるためにモノマー混合溶液、好ましくは混合溶液のpHを硫酸、クエン酸などにより6.0以下に調整したモノマー混合溶液と開始剤溶液（過硫酸ナトリウムなどの過酸化剤）の夫々を連続的に重合溶媒中に滴下する溶液ラジカル重合、重合温度50～95℃、重合時間1～12時間程度により容易に製造することができ

る。また、上記(A)成分の共重合高分子は、単独または2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、洗浄剤組成物全量に対し、0.01~10%、好ましくは、0.1~5%、更に好ましくは、0.2~3%である。(A)成分の配合量が0.01%未満では、充分な防汚効果及び効果の持続性が得られず、また、10%を越えて配合しても、それ以上の効果が得られず経済的でない。

【0016】また、本発明の第1発明には、(B)成分として界面活性剤が用いられる。(B)成分の界面活性剤は、通常使用されるものならば特に限定されるものではなく、例えば、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤を用いることができる。これらの界面活性剤は、洗浄すべき硬表面に付着する汚れに対する洗浄力、泡立ち性、すすぎ性、皮膚に対するマイルド性、拭き取り性等の求められる性能に応じて適宜選択して使用することができる。

【0017】用いることができる界面活性剤の代表例としては、次の(1)~(4)のとおりである。

(1) 陰イオン性界面活性剤

硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、脂肪酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、エーテルカルボン酸塩、リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルメチルタウリン塩等である。これらの陰イオン性界面活性剤の対イオン(陽イオン)は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルカノールアミンイオン、アンモニウムイオン等である。

(2) 陽イオン性界面活性剤

アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、ベンゼトニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等である。これらの陽イオン性界面活性剤の対イオン(陰イオン)は、ハロゲンイオン等である。

(3) 両性界面活性剤

アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルヒドロキシルホベタイン、アルキルアミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン等である。

(4) 非イオン性界面活性剤

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ポリグリセリンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルアミノオキサイド、アミドアミノオキサイド等である。これらの界面活性剤は、単独又

は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0018】この(B)成分の界面活性剤の配合量は、洗浄剤組成物全量に対して、0.01~20%、好ましくは、0.1~15%、更に好ましくは、0.5~10%である。(B)成分の配合量が0.01%未満では、充分な洗浄力が得られず、また、20%を越えて配合しても、それ以上の効果が得られず経済的でない。

【0019】本発明の第1発明に用いられる上記(A)成分の共重合高分子と、(B)成分の界面活性剤は、

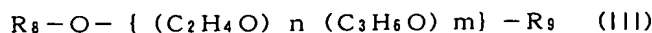
10 (A)/(B)が1/1.25~1/100(質量比)の割合、好ましくは、1/1.5~1/50(質量比)の割合、更に好ましくは、1/2~1/30(質量比)の割合で用いることが必要である。上記(A)成分の共重合高分子の割合が(B)成分の界面活性剤に対し、1/100(重量比)未満の場合には、充分な防汚効果が得られず、また、1/1.25を越えて配合しても、それ以上の効果は得られず経済的でない。

【0020】また、本発明の第2発明では、上記(A)成分の共重合高分子と共に、(C)成分として金属イオン封鎖剤又はその塩を含有するものである。(C)成分の金属イオン封鎖剤又はその塩は、通常使用されるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、有機カルボン酸類、アミノカルボン酸類、ホスホン酸類、ホスホノカルボン酸類、リン酸類等が挙げられる。有機カルボン酸類としては、例えば、酢酸、アジピン酸、モノクロル酢酸、シュウ酸、コハク酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸等、また、グリコール酸、ジグリコール酸、乳酸、酒石酸、カルボキシメチル酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸等のヒドロキシカルボン酸物質を挙

40 【0021】ホスホン酸類としては、例えば、エタン-1、1-ジホスホン酸、エタン-1、1、2-トリホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1、1-ジホスホン酸およびその誘導体、1-ヒドロキシエタン-1、1、2-トリホスホン酸、エタン-1、2-ジカルボキシ-1、2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等を挙げるができる。ホスホノカルボン酸類としては、例えば、2-ホスホノブタン-1、2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2、3、4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸等を挙げるができる。リン酸類としては、

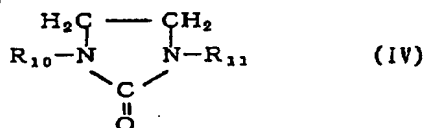
オルソリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸、フィチン酸等の縮合リン酸等を挙げる事ができる。

【0022】これらの金属イオン封鎖剤は、酸の形でも使用可能であるし、また、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属との塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンとの塩等、塩基性物質との塩の形で使用することができる。これらの金属イオン封鎖剤の中では、ヒドロキシカルボン酸類、アミノカルボン酸類、またはこれらのアルカリ金属塩、アルカノールアミン塩が好ましい。これらの金属イオン封鎖剤は、単独または2種以上を組み合わせる事ができる。(C)成分の配合量は、洗浄剤組成物全量に対して、0.01~15%、好ましくは、1~10%、更に好ましくは、2~6%である。 *

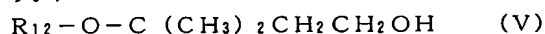


(式中、 R_8 、 R_9 は、水素原子、炭素数2~8の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基またはアルケニル基、ベンジル基、フェニル基を示し、 n 及び m は、0~8の整数を示し、同時に0になることはなく、 m 、 n のどちらも0でないときに、オキシエチレン基とオキシプロピレン基は任意に配列される。)

【化3】



(式中、 R_{10} 、 R_{11} は、炭素数1~3のアルキル基を示す。)



(式中、 R_{12} は、炭素数1~3のアルキル基を示す。)

【0025】上記一般式(III)で表される溶剤の具体例としては、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ s -ブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノ s -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノ s -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、テトラエチレングリ

* (C)成分の配合量が、0.01%未満では、洗浄力が充分でなく、また、15%を越えて配合しても、それ以上の効果が得られず経済的でない。

【0023】本発明に用いられる上記(A)成分の共重合高分子と、(C)成分の金属イオン封鎖剤又はその塩は、特に限定された割合で用いる必要はないが、好ましくは、 $(A)/(C)=1/0.01 \sim 1/100$ (質量比)の割合、更に好ましくは、 $1/0.1 \sim 1/50$ (質量比)の割合で用いられる。

【0024】更に、本発明の第3発明では、上記(A)成分の共重合高分子と共に、(D)成分として溶剤を含有するものである。(D)成分の溶剤は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(III)、(IV)、(V)で表わされる溶剤や炭素数4~12の多価アルコール、テルペン系炭化水素等が挙げられる。

コールモノペンチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノペンチルエーテル、ペンタエチレングリコールプロピレングリコールモノペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、テトラエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、ペンタエチレングリコールプロピレングリコールモノイソペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノシクロペンチルエーテル、テトラエチレングリコールモノシクロペンチルエーテル、ペンタエチレングリコールプロピレングリコールモノシクロペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ペンタエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ヘキサエチレングリコールプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノ(1,3-ジメチルブチル)エーテル、テトラエチレングリコールモノ(1,3-ジメチルブチル)エーテル、ペンタエチレングリコールモノ(1,3-ジメチルブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコールプロピレングリコールモノ(1,3-ジメチルブチル)エーテル、トリエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、ペンタエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、ヘキサエチレングリコールプロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノヘブチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノヘブチルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノヘブチルエーテル、ヘプタエチレングリコールプロピレングリコールモノヘブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、ヘプタエチレングリコールプロピレングリコールモノイソヘブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ(3-メチル-

ヘキシル) エーテル、ペンタエチレングリコールモノ (3-メチル-ヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールモノ (3-メチル-ヘキシル) エーテル、ヘプタエチレングリコールプロピレングリコールモノ (3-メチル-ヘキシル) エーテル、テトラエチレングリコールモノ (5-メチル-ヘキシル) エーテル、ペンタエチレングリコールモノ (5-メチル-ヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールモノ (5-メチル-ヘキシル) エーテル、ヘプタエチレングリコールプロピレングリコールモノ (5-メチル-ヘキシル) エーテル、テトラエチレングリコールモノオクチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノオクチルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノオクチルエーテル、オクタエチレングリコールプロピレングリコールモノオクチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ (1-メチルヘプチル) エーテル、ペンタエチレングリコールモノ (1-メチルヘプチル) エーテル、ヘキサエチレングリコールモノ (1-メチルヘプチル) エーテル、オクタエチレングリコールプロピレングリコールモノ (1-メチルヘプチル) エーテル、テトラエチレングリコールモノ (2-エチルヘキシル) エーテル、ペンタエチレングリコールモノ (2-エチルヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールモノ (2-エチルヘキシル) エーテル、オクタエチレングリコールプロピレングリコールモノ (2-エチルヘキシル) エーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。これら溶剤の中では、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*s*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノベンチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソベンチルエーテル、トリエチレングリコールモノシクロベンチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ (1, 3-ジメチルブチル) エーテル、テトラエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、ペンタエチレングリコールモノ (3-メチル-ヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールモノ (2-エチルヘキシル) エーテル等が好ましい。

【0026】上記一般式 (IV) で表される溶剤の具体例としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。また、上記一般式 (V) で表される溶剤の具体例と

としては、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-エトキシ-3-メチルブタノール等が挙げられる。更に、炭素数4~12多価アルコールとしては、例えば、イソプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。また、テルペン系炭化水素としては、例えば、植物芳香油に含まれるモノテルペン系炭化水素又はセスキテルペン系炭化水素が挙げらる。モノテルペン系炭化水素としては、例えば、オレンジ油、レモン油などに含まれるD-又はL-リモネン、テレピン油などに含まれる α -又は β -ピネン等が挙げられ、セスキテルペン系炭化水素としては、例えば、シダ油、クローバー油、カナンガ油に含まれるカリオフィレン、セドレン等が挙げられる。また、オレンジ油、テレピン油等をそのまま用いることもできる。これらの溶剤は、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0027】この (D) 成分の配合量は、洗浄剤組成物全量に対して、0.1~30%、好ましくは、1~20%、更に好ましくは、4~10%である。(D) 成分の配合量が0.1%未満では、洗浄力が充分ではなく、また、20%を越えて配合しても、それ以上の効果が得られず経済的でない。また、本発明の第3発明に用いられる上述の (A) 成分の共重合高分子と、上記 (D) 成分の溶剤は、特に限定された割合で用いる必要はないが、好ましくは、(A)/(D) が1/0.5~1/100 (質量比) の割合、更に好ましくは、1/2~1/50 (質量比) の割合で用いられる。

【0028】本発明の硬表面用防汚洗浄剤組成物は、上述の如く、①上記 (A) 成分と (B) 成分との組み合わせ、②上記 (A) 成分と (C) 成分との組み合わせ及び③上記 (A) 成分と (D) 成分との組み合わせの態様であるが、本発明の効果を損なわない範囲で、上記①の態様の組み合わせに、更に (C) 成分及び/又は (D) 成分の配合、上記②の態様の組み合わせに、更に上記

(B) 成分及び/又は (D) 成分の配合、並びに、上記③の態様の組み合わせに、更に上記 (B) 成分及び/又は (C) 成分の配合を行っても良いものである。更に、本発明では、上記成分以外に必要なに応じて他の任意成分を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0029】任意成分としては、香料成分を配合することもできる。香料成分として、特に限定するものではないが、例えば、脂肪族炭化水素、テルペン炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素類、脂肪族アルコール、テルペンアルコール、芳香族アルコール等のアルコール類、脂肪族エーテル、芳香族エーテル等のエーテル類、脂肪族オキサイド、テルペン系のオキサイド等のオキサイド類、脂肪族アルデヒド、テルペン系のアルデヒド、水素

化芳香族アルデヒド、チオアルデヒド、芳香族アルデヒド、脂肪族アルデヒド等のアルデヒド類、脂肪族ケトン、テルペンケトン、水素化芳香族ケトン、脂肪族環状ケトン、非ベンゼン系芳香族ケトン、芳香族ケトン等のケトン類、アセタール類、ケタール類、フェノール類、フェノールエーテル類、脂肪酸、テルペン系カルボン酸、水素化芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の酸類、酸アמיד類、脂肪族ラクトン、大環状ラクトン、テルペン系ラクトン、水素化芳香族ラクトン、芳香族ラクトン等のラクトン類、脂肪族エステル、フラン系カルボン酸族エステル、脂肪族環状カルボン酸エステル、シクロヘキシルカルボン酸族エステル、テルペン系カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル等のエステル類、ニトロムスク類、ニトリル、アミン、ピリジン類、キノリン類、ピロール、インドール等の含窒素化合物等々の合成香料及び動物、植物からの天然香料を挙げることができる。

【0030】個々の具体的な成分名を挙げると、以下のとおりである。アルデヒドC8～C20、アニスアルデヒド、アセタールR、アセトフェノン、アセチルアセドレン、アドキサール、アリルアミルグリコレート、アリルシクロヘキサプロピオネート、アルファダマスコン、ベータダマスコン、デルタダマスコン、アンブレトリッド、アンプロキササン、アミルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒドジメチルアセタール、アミルバレリアネート、アミルサリシレート、イソアミルアセテート、イソアミルサリシレート、アニスアルデヒド、オウランチオール、アセチルオイゲノール、バグダノール、ベンジルアセテート、ベンジルアルコール、ベンジルベンゾエート、ベンジルサリシレート、ベルガミールアセテート、ボルニルアセテート、プチルブチレート、パラターシャリープチルシクロヘキサノール、パラターシャリープチルシクロヘキシルアセテート、ベンツアルデヒド、ベンジルフォーマート、カリオフィレン、カシメラン、セドロアンバー、セドリルアセテート、セドロール、セレストリッド、シンナミックアルコール、シンナミックアルデヒド、シスジャスモン、シトラール、シトラールジメチルアセタール、シトラサル、シトロネラール、シトロネロール、シトロネリルアセテート、シトロネリルフォーマート、シトロネリルニトリル、シクラセツト、シクラメンアルデヒド、シクラプロツプ、キャロン、クマリン、シンナミルアセテート、ジエチルフタレート、ジプロピレングリコール、ガンマデカラクトン、デルタC6～C13ラクトン、ジメチルベンジルカービノール、ジヒドロジャスモン、ジヒドロリナロール、ジヒドロミルセノール、ジメトール、ジミルセトール、ジフェニルオキシサイド、エチルワニリン、ユーゲノール、フルイテート、フェンチールアルコール、フェニルエチルフェニルアセテート、ガラキソリット、ガンマーC6～C13ラクトン、ゲラニオール、

ゲラニルアセテート、ゲラニルフォーマート、ゲラニルニトリル、ヘディオン、ヘリオナール、ヘリオトロピン、シス-3-ヘキサノール、シス-3-ヘキセニルアセテート、ヘキシルシンナミックアルデヒド、ヘキシルサリシレート、ヒヤシンスジメチルアセタール、ハイドロトロピックアルコール、ヒドロキシシトロネラール、ハーコリン、インドール、イオノン、イソボルニルアセテート、イソシクロシトラール、イソEスーパー、イソオイゲノール、イソノニルアセテート、イソブチルキノリン、ジャスマール、ジャスモラクトン、ジャスモフィラン、コアボン、リグストラール、リリアール、ライムオキシサイド、リモネン、リナロール、リナロールオキシサイド、リナリルアセテート、リラル、マンザネート、マイヨール、メンサニールアセテート、メンソネート、メチルアンスラニレート、メチルオイゲノール、アルファメチルイオノン、ベータメチルイオノン、ガンマメチルイオノン、メチルイソオイゲノール、メチルラベンダーケトン、メチルサリシレート、ミューゲアルデヒド、ムゴール、ムスクTM-II、ムスク781、ムスクC14、ムスクT、ムスクケトン、ムスクチベチン、ムスクモスケン、ミラックアルデヒド、メチルフェニルアセテート、ネロール、ネリールアセテート、ノビールアセテート、ノビールアルコール、ネオベルガメート、オークモスNo. 1、オリボン、オキシフェニロン、バラクレゾールメチルエーテル、ペントリッド、フェニルエチルアルコール、フェニルエチルアセテート、アルファピネン、ルバフラン、パッチョン、ローズフェノン、ローズオキシサイド、サンダロア、サンデラ、サンタレックス、バグダノール、スチラリールアセテート、スチラリールアセテート、スチラリールプロピオネート、タービネオール、タービニルアセテート、テトラハイドロリナロール、テトラハイドロリナリールアセテート、テトラハイドログラニオール、テトラハイドロゲラニールアセテート、トナリッド、トラセオライド、トリプラー、チモール、ワニリン、ペラモス、ベルドッグス、ヤラヤラ、アセチルオイゲノール、アニス油、ペイ油、ボアドローズ油、カナンガ油、カルダモン油、カシア油、シダーウッド油、オレンジ油、マンダリン油、タンジェリン油、バジル油、ナツメグ油、シトロネラ油、クローブ油、コリアンダー油、エレミ油、ユーカリ油、フェネル油、カルバナム油、ゼラニウム油、ヒバ油、ジャスミン油、ラバンジン油、ラベンダー油、レモン油、レモングラス油、ライム油、ネロリ油、オークモス油、オコチア油、オレンジ油、バチュリ油、ペパーミント油、ベリラ油、プチグレン油、バイン油、ローズ油、ローズマリ油、しょう脳油、芳油、クラリーセージ油、サンダルウッド油、スベアミント油、スパイクラベンダー油、スターアニス油、タイム油、トンカ油、テレピン油、ワニラ油、ベチバー油、イランイラン油、グレープフルーツ油、ベンゾイル、ペルーバルサム、トルーバルサム、チ

ユベローズ油、ムスクチンキ、カストリウムチンキ、シベットチンキ、アンバーグリスチンキなどが挙げられる。これら香料成分の中から、単独又は2種以上の成分を組み合わせて、本発明の洗浄剤組成物中に、0%～0.5%配合できる。

【0031】また、本発明では、低温下、または、高温下での液性を保持するために配合される低級アルコール、低級アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、エチレングリコールなどのハイドロトロブ剤、pH調整剤、殺菌剤、防腐剤及び防カビ剤、色素、酸化防止剤、増粘剤、消泡剤、紫外線吸収剤、可溶化剤なども適宜配合することができる。これら任意成分に用いられる化合物は、通常洗浄剤に使用され、本発明の効果を損なわない範囲のものであれば、どのようなものでも良く、特に限定されるものではない。

【0032】本発明の硬表面用防汚洗浄剤組成物は、安全性、被洗浄物への影響の点からpH6～8に調整されることが好ましい。また、本発明による防汚洗浄剤組成物は、従来の各種洗浄剤と同様の使用法で用いることができ、特別の操作は必要としない。すなわち、本硬表面用防汚洗浄剤組成物を洗浄対象面に対して塗布、噴射又は噴霧等により接触させ、そのまま放置する。この洗浄剤を接触させた後、水道水等ですすいだり、また、洗浄剤を接触させた後、スポンジ、ブラシ、たわし等の用具を用いて擦り洗浄を行ない、その後に水道水等ですすぐ等の方法で使うことができる。

【0033】このように構成される本発明の硬表面用防汚洗浄剤組成物は、上述の如く、①上記(A)成分と(B)成分とを含有せしめることにより、②上記(A)成分と(C)成分とを含有せしめることにより、及び③上記(A)成分と(D)成分とを含有せしめることにより調製されるものであり、これらは簡単に使用でき、高い洗浄効果を有し、更に、洗浄操作後にすすぎ処理を行ったり、設備の特性から繰り返し水道水に接触する表面でも十分な汚れ付着防止効果を併せ持ち、プラスチック、ステンレス、ホーロー、タイル、ガラス、陶磁器等の各種硬表面に好適に使用することができるものとなる。

【0034】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

【0035】【実施例1～73及び比較例1～48】下記表1に示す各単量体、(a)/(b)のモル比及び(c)の量を夫々変動させて実施例に使用する(A)成分の共重合高分子及び比較例に使用する(A)成分以外の共重合高分子を各々溶液ラジカル重合により調製した。下記表2～4に示す各組成により調製した第1発明となる実施例1～25及び比較例1～16の各組成物、また、下記表5～7に示す各組成により調製した第2発

明となる実施例26～49及び比較例17～32の各組成物、並びに、下記表8～10に示す各組成により調製した第3発明となる実施例50～73及び比較例33～48の各組成物について、下記試験法及び測定法により、洗浄力試験、防汚性試験、接触角低下能測定を行った。なお、各組成物の配合単位は質量%であり、各組成物の全量は100質量%である。これらの結果についても下記表2～表10に示す。

【0036】〔洗浄力試験〕

10 (浴槽汚れに対する洗浄力試験) 清浄な浴槽用FRP(繊維強化プラスチック)製テストピース(3×15cm)を一般家庭の浴槽内側壁面上部に固定した後、成人男性1名、成人女性1名、小学生男児2名がそれぞれ2回入浴(1日につき1回入浴し、2日間繰り返した。その間、風呂水は入れ替えずに沸かし直して使用した。)し、汚れを付着させた。浴槽汚れが付着したテストピースを充分乾燥させた後、防汚洗浄剤組成物(原液)を全面が濡れるようにスプレーし、ウレタンスポンジを用いて約20g/cm²の荷重を掛けながら5回往復擦り、水道水(15℃)ですすぎ流した。充分乾燥させた後、テストピース表面の汚れの除去状態を下記の判定基準で視覚判定した。

(洗面器汚れに対する洗浄力試験) 一般家庭の浴室で2ヶ月間使用し、石鹸カス汚れが付着したポリプロピレン製の洗面器を、防汚洗浄剤組成物(原液)を5g含浸させたウレタン製のスポンジを用い、約20g/cm²の加重を掛けながら10回往復こすり、水道水(15℃)ですすぎ流した。充分乾燥させた後、洗面器表面の汚れの除去状態を下記の判定基準で視覚判定した。

30 【0037】(キッチンシンク汚れに対する洗浄力試験) 一般家庭のキッチンシンク内側壁面に清浄なステンレス製テストピース(3×10cm)を固定し、その状態のまま1週間放置した。その間、通常の食器洗い等の作業を行い、汚れを付着させた。キッチンシンク汚れが付着したテストピースを充分乾燥させた後、防汚洗浄剤組成物(原液)を全面が濡れるようにスプレーし、ウレタンスポンジを用いて約20g/cm²の荷重を掛けながら5回往復擦り、水道水(15℃)ですすぎ流した。充分乾燥させた後、テストピース表面の汚れの除去状態を下記の判定基準で視覚判定した。各洗浄力試験の判定基準は、次のとおりである。

5点: 汚れ落ちが非常に良好

4点: 汚れ落ちが良好

3点: 汚れ落ちにむらがある

2点: 若干汚れが落ちる程度

1点: ほとんど汚れが落ちない

【0038】(2) 防汚性試験1

50 (浴槽防汚性試験) 清浄な浴槽用FRP製テストピース(5×15cm)に防汚洗浄剤を0.5ml塗布し、ウレタンスポンジを用いて約10g/cm²の加重を掛け

ながら全面を擦り、次いで、水道水（5 L/分、25℃）で20秒間すすいだ後、自然乾燥させた。このテストピースを一般家庭の浴槽内側壁面上部に固定し、成人男性1名、成人女性1名、小学生男児2名がそれぞれ2回入浴（1日につき1回入浴し、2日間繰り返した。その間、風呂水は入れ替えずに沸かし直して使用した。）した後、自然乾燥し、テストピース表面への汚れの付着具合を以下の基準で目視判定した。

（浴室壁防汚性試験）清浄な浴室用塩化ビニル鋼板製テストピース（5×15 cm）に防汚洗浄剤を0.5 ml 塗布し、ウレタンスポンジを用いて約10 g/cm²の加重を掛けながら全面を擦り、次いで、水道水（5 L/分、25℃）で20秒間すすいだ後、自然乾燥させた。このテストピースを一般家庭の浴室の壁に固定し、成人男性1名、成人女性1名、小学生男児2名の家族が1週間入浴（1日につき、それぞれ1回入浴）した後、自然乾燥し、テストピース表面への汚れの付着具合を以下の基準で目視判定した。

（キッチンシンク防汚性試験）清浄なステンレス製テストピース（5×15 cm）に防汚洗浄剤を0.5 ml 塗布し、ウレタンスポンジを用いて約10 g/cm²の加重を掛けながら全面を擦り、次いで、水道水（5 L/分、25℃）で20秒間すすいだ後、自然乾燥させた。このテストピースを一般家庭のキッチンシンク内側壁面に固定し、1週間放置した。その間、通常の食器洗い作業等を行った。試験期間終了後、自然乾燥し、テストピース表面への汚れの付着具合を以下の基準で目視判定した。各防汚性試験の判定基準は、次のとおりである。

◎：汚れが付かない

○：汚れが殆ど付かない

×：はっきりと汚れが付いた

【0039】（3）防汚性試験 2

（ウォータースポット形成防止試験）各材質からなる清浄なテストピース（浴槽用FRP、浴槽用人造大理石、浴槽用ステンレス、タイル、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリブレン樹脂、キッチンシンク用ステンレス、各10 cm×10 cm）に、防汚洗浄剤を0.5 ml 塗布し、

ウレタンスポンジを用いて約10 g/cm²の加重を掛けながら全面を擦り、次いで、水道水（5 L/分）で20秒間すすいだ。その後、各テストピースを水平に保ち自然乾燥させた。さらに、乾燥後、再び水道水（5 L/分、25℃）で10秒間全面が水に濡れるように処理し、その後、水平状態を保ち自然乾燥させた。さらにこの操作を9回繰り返した（水道水での処理は計10回）。全ての操作が終了した後、各テストピースへのウォータースポットの形成状態を下記の判定基準で目視判定した。ウォータースポット形成防止試験の判定基準は、次のとおりである。

◎：ウォータースポットは形成されない。

○：ウォータースポットがわずかに形成された。

×：ウォータースポットが形成された。

【0040】（4）接触角低下能測定

各材質からなる清浄なテストピース（浴槽用FRP（繊維強化プラスチック）、浴槽用人造大理石、浴槽用ステンレス、浴槽用ホーロー、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリブレン樹脂、キッチンシンク用ステンレス、各10 cm×10 cm）に、防汚洗浄剤を0.5 ml 塗布し、ウレタンスポンジを用いて約10 g/cm²の加重を掛けながら全面を擦り、次いで、水道水（5 L/分、40℃）で20秒間すすぎ、その後、自然乾燥させた。更に、乾燥後、水道水（5 L/分、40℃）で20秒間すすぎ、自然乾燥するという操作を9回繰り返した（水道水での処理は計10回）。全ての操作が終了した後、各テストピースについて接触角測定器（KYOWA INTERFACE SCIENCE社製 FACE CA-W150）を用いてイオン交換水に対する接触角（25℃）を測定し、処理表面の親水化効果の持続性を確認した。下記表4、表7及び表10には、各テストピースについて、処理前の接触角の値から各防汚洗浄剤で処理した後の接触角の値を引いた差を数値として示す。負の値が大きいほど親水性が向上したことを示す。

【0041】

【表1】

19

20

共重合高分子		(a)	(b)	(c)	(a)/(b) (モル比)	(c)/((a)+(b)+(c)) (質量%)
(A) 成分	I	MAA	DM	tBMA	40/60	5
	II	MAA	DM	nBMA	50/50	7.5
	III	MAA	DMC	iPAA	60/40	10
	IV	MAA	DMC	EAA	30/70	15
	V	AAC	DM	EAA	40/60	15
	VI	AAC	DM	iPAA	50/50	10
	VII	AAC	DMC	nBMA	60/40	7.5
	VIII	AAC	DMC	tBMA	30/70	5
	IX	MAA	DM	—	40/60	0
(A) 成分 以外の 共重合 高分子	X	MAA	DM	tBMA	15/85	5
	XI	MAA	DM	tBMA	85/15	5
	XII	MAA	DM	tBMA	40/60	60
	XIII	MAA	—	tBMA	100/0	5
	XIV	—	DM	tBMA	0/100	5
	XV	MAA	DM	—	15/85	0

(a) : アニオン性基含有ビニル系単量体、(b) : カチオン性基含有ビニル系単量体、(c) : ノニオン性ビニル系単量体

MAA メタクリル酸
AAC アクリル酸
DM メタクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチル
DMC メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩
tBMA メタクリル酸t-ブチル
nBMA メタクリル酸n-ブチル
iPAA アクリル酸イソプロピル
EAA アクリル酸エチル

【0042】

【表2】

		実験例													比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分	I	0.75						0.5	0.5		0.75	0.5	0.75		0.75							
	II		0.5					0.5		0.5		0.5										
	III			0.3								0.5		0.75								
	IV				0.6					0.5												
	V					1																
	VI						2		0.5								0.75					
	VII																	1	0.75			
	VIII																			1	0.75	
	IX																					1
(B) 成分	X	1.5									0.5	0.5										
	XI		2										0.75			0.75	2					
	XII			3							0.5		0.75			0.75		3				
	XIII				1.5														1.5			
	XIV					2								1						2		
	XV						3							1							3	
	XVI							1.5		2		1										1.5
	XVII								2													
	XVIII									3	0.5											
洗浄力 試験	洗剤	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	洗剤水	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	pH	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
	洗浄力	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	5	5	5	5	2.5	5	5	5	5	4.5	5	4.5
防汚性 試験1	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 炭素鎖長14 *2 炭素鎖長12 *3 酸化エチレン付加モル数5 *4 酸化エチレン付加モル数8 *5 炭素鎖長12
*6 表2中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油10部、クローブリーフ油5部、リナロール5部、グラニオール10部、
シトロネロール5部、オイゲノール5部、リモネン15部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、
メチルジヒドロジャスモネート5部、ベンジルベンゾエート5部、デカナール5部、γ-デカラクトン3部、アンブレットリド5部
*7 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

【0043】

【表3】

【0044】

		実施例												比較例			
		14	15	16	17	18	19	20	9	10	11	12					
(A) 成分	I	0.5				0.5	0.75										
	IV		0.3			0.5		0.75									
	VII			0.6													
	VIII																
	X				0.5					0.75							
(B) 成分	XI																
	XII																
	α-ヒドロキシ酸系 *1	1					1		1	1							
	直鎖アルキルエステル系 *2	1							1	1							
	*3 リン酸系 *4		2					1			2						
	塩化ベンジル			1													
	*5 リン酸系 *6				3		2	1				3					
	ポリビニルアルコール																
	ジエチルグリセリン							7.5									
	リン酸系 *7								2								
防汚性 試験 2	香料 *5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	残部	残部	残部	残部	残部
	精製水	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	pH *6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	浴槽用 DRP	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	浴槽用入浴大薬石	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	浴槽用ステンレス	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	タイル	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ポリ塩化ビニル樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ポリプロピレン樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ポリブタジエン樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
ポリブタジエン樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

【表4】

- *1 炭素鎖長14 *2 炭素鎖長12 *3 酸化エチレン付加モル数5 *4 酸化エチレン付加モル数9
 *5 表3中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油10部、クロブリーフ油5部、リナロール5部、グラーニオール10部、シトロネロール5部、オイゲノール5部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、アンブレットリッド5部
 *6 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

		実施例					比較例			
		21	22	23	24	25	13	14	15	16
(A) 成分	I	1				0.5				
	II		0.75							
	VI			0.75						
	VII				1	0.5				
	X						0.75			
(B) 成分	XI							0.75		
	XII								0.75	
	直鎖アルキルベンゼン系Na塩 *1	1					1	1		
	α-リネン系脂肪酸Na塩 *2	1	2						2	
	γ-ブチロラクトン *3			1						3
接触角低下能 (Δ, 度)	ポリ塩化ビニル樹脂			1	1	2				
	ポリプロピレン樹脂									
	ポリブチレン樹脂									
	ポリイソブレン樹脂									
	ポリブチレン樹脂									
精製水	pH *4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	浴槽用FRP	-27	-25	-23	-26	-28	0	0	0	3
	浴槽用人工大理石	-30	-27	-28	-27	-31	0	0	0	0
	浴槽用ステンレス	-22	-21	-20	-22	-23	0	0	0	0
	浴槽用ホーロー	-18	-17	-17	-18	-18	0	0	0	0
ポリ塩化ビニル樹脂	ポリ塩化ビニル樹脂	-30	-27	-28	-29	-31	0	0	0	2
	ポリプロピレン樹脂	-14	-12	-13	-14	-14	0	0	0	3
	ポリブチレン樹脂	-21	-21	-21	-23	-22	0	0	0	0
	ポリイソブレン樹脂									
	ポリブチレン樹脂									

*1 炭素鎖長12 *2 酸化エチレン付加モル数5 *3 炭素鎖長12

*4 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

【0045】

【表5】

		実施例															比較例									
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	17	18	19	20	21	22	23	24					
(A) 成分	I	0.75						0.5	0.5		0.75	0.5	0.75	0.75												
	II		0.5					0.5		0.5																
	III																									
	VI				0.6					0.6																
	V					1																				
	IX						2		0.5																	
	X															0.75										
	XI																1									
	XII																	0.75								
	XIII																		1		0.75					
(C) 成分	XIV																					1				
	XV																									
	1-シクロヘキサン-1-オール	3				1.5		2.5					2.5		3				1.5		2	3				
	クエン酸		4			1.5	2	2	3		1.5	3	1.5			4		3	1.5		1					
	グリコール酸			3			1																			
	1-メチル-2-ヒドロキシ-1-プロパノール				2					2	1.5							2								
	直鎖アルキルベンゼン系Na塩 *1									1			1									1				
	α-リネン系脂肪酸Na塩 *2											1														
	γ-ブチロラクトン *3												1.5													
	N-ブチル-γ-アミノ-L-グルタミン酸Na塩													1												
洗淨力 試験1	塩化ベンジルメチル																									
	ジメチルジメチルアミンNa塩																									
	精製水									0.1	0.2	0.1	0.2									0.1				
	pH *4	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部				
	対洗剤汚れ	4.5	5	4.5	4.5	4.5	4.5	5	4.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	対洗剤汚れ	4.5	4.5	4.5	5	4.5	4.5	5	4.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	対洗剤汚れ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	対洗剤汚れ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	浴槽	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	浴室壁	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
防汚性 試験1	浴槽	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	浴室壁	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				

*1 炭素鎖長12 *2 酸化エチレン付加モル数5 *3 酸化エチレン付加モル数8
 *4 表2中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油10部、クローブリーフ油5部、リナロール5部、グラニオール10部、シトロネロール5部、オイゲノール5部、リモネン15部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、メチルジヒドロシヤスモネート5部、ベンジルベンゾエート5部、デカナール5部、アデカラクトン3部、アンブレットリド5部
 *5 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

【0046】

【表6】

25

26

		実施例							比較例			
		38	39	40	41	42	43	44	25	26	27	28
(A) 成分	I	0.5				0.5	0.75					
	IV		0.3			0.5		0.75				
	VII			0.6								
	VIII				0.5							
	X								0.75			
(C) 成分	X I										0.75	
	X II											0.75
	イソシリン酸四酢酸	2.5			3			1.5	2.5	2.5		1.5
	クエン酸	2	4			3	1.5		2	2	4	
	1-ヒドロキシ-1,1-ビス(4-ヒドロキシ-4-フェニル-1-ブチル)エタンナトリウム塩 *1			2.5		1	2	1.5				1.5
防汚性試験2	酸化ベンゾエチレン						2					
	ナリルアセテート							1.5				1.5
	ナリルアセテート							1.5				1.5
	ナリルアセテート							10				10
	ナリルアセテート											
	香料 *2	-	-	-	-	0.1	0.2	0.1	-	-	-	0.1
	精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	pH *3	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	浴槽用FRP	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	浴槽用人工大理石	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	浴槽用ステンレス	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	タイル	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	ポリ塩化ビニル樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	ポリプロピレン樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	メチルメタクリレート	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×

*1 酸化エチレン付加モル数5

*2 表3中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油1.0部、クローブリーフ油5部、リナロール5部、グラニオール10部、シトロネロール5部、オイゲノール5部、リモネン15部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、メチルシクロヘキシルモノエーテル5部、ベンジルベンゾエート5部、デカナール5部、アデカラクトン3部、アンブレットリド5部

*3 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

【0047】

20 【表7】

		実施例					比較例			
		45	46	47	48	49	29	30	31	32
(A) 成分	I	1				0.5				
	II		0.75							
	VII			0.75						
	VIII				1	0.5				
	X							0.75		
(C) 成分	XI								0.75	
	XII									0.75
	イソシリン酸四酢酸	2.5				3	2.5			
	クエン酸	2	3				2	3	2	
	グリコール酸			2						
接触角 低下能 (Δ、度)	1-ヒドロキシ-1,1-ビス(4-ヒドロキシ-4-フェニル-1-ブチル)エタンナトリウム塩				2.5					2.5
	精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	pH *1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	浴槽用FRP	-28	-25	-23	-27	-28	0	0	0	3
	浴槽用人工大理石	-30	-28	-27	-28	-30	0	0	0	0
	浴槽用ステンレス	-21	-20	-20	-22	-24	0	0	0	0
	浴槽用ホーロー	-19	-17	-17	-18	-17	0	0	0	0
	ポリ塩化ビニル樹脂	-31	-28	-27	-29	-30	0	0	0	0
	ポリプロピレン樹脂	-14	-13	-13	-15	-15	0	0	0	3
	メチルメタクリレート	-20	-21	-19	-21	-23	0	0	0	0

*1 pHは水酸化カリウムで調整

【0048】

【表8】

		実施例												比較例									
		50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	33	34	35	36	37	38	39	40		
(A) 成分	I	0.75						0.5	0.5			0.75	0.5	0.75	0.75								
	II		0.5					0.5		0.6													
	III			0.3							0.5	0.5											
	V				0.5					0.5													
	VI					1																	
	IX						2		0.5														
	X															0.75							
	XI																	1					
	XII																		0.75				
	XIII																			1			
XIV																				0.75			
XV																					1		
(D) 成分	システリックリコパノール	10				5		7.5					10		10					7.5	7.5	10	
	トリステリックリコパノール		7.5			5	7.5	5	10		7.5						10			7.5			
	ヘキサステリックリコパノール (2-3) 4-オクタノール			7.5				7.5				10						7.5					
	3-メチル-3-オクタノール				10						7.5								7.5				
	D-リネン									5											2		
	8-リステリックリコパノール									1.5			1.5										
	N-オクタノール																						
	8-リステリックリコパノール																						
	3-メチル-3-オクタノール																						
	クエン酸													2.5									
洗浄力試験	pH #4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	お洗濯汚れ	5	4.5	4.5	5	4.5	5	5	6	5	5	5	5	5	9	6	5	4.5	4.5	6	4.5		
	お洗濯汚れ	4.5	5	5	4.5	4.5	5	4.5	5	6	5	5	5	5	2.5	4.5	5	4.5	5	4.5	4.5		
	お洗濯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	お洗濯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		

- *1 酸化エチレン付加モル数5 *2 酸化エチレン付加モル数9
 *3 表2中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油10部、クローブリーフ油5部、リナロール5部、グラニオール10部、シトロネロール5部、オイグノール6部、リモネン15部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、メチルジヒドロジャスモネート5部、ベンジルベンゾエート5部、デカナール6部、アーデカラクトン3部、アンブレットリド5部
 *4 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

[0049]

[表9]

		実施例								比較例			
		62	63	64	65	66	67	68		41	42	43	44
(A)	成分	I	0.5			0.5	0.75	0.75					
		IV		0.3		0.5							
		VII			0.5								
		X								0.75			
		XI									0.75		
(D)	成分	システリックリコパノール	7.5		10			10	7.5	7.5			
		トリステリックリコパノール	5	10			7.5	7.5	5	5	10		
		ヘキサステリックリコパノール			5		5					5	
		3-メチル-3-オクタノール			5							5	
		D-リネン						5					
(D)	成分	直鎖アルキルベンゼン系界面活性剤 #1						1.5				1.5	
		N-オクタノール						1.5				1.5	
		8-リステリックリコパノール #2						2					
		3-メチル-3-オクタノール							2.5			2.5	
		クエン酸						2				2	
		香料 #3	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		pH #4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		洗剤	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		防汚性試験1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		防汚性試験2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		防汚性試験3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

- *1 炭素鎖長12 *2 酸化エチレン付加モル数9
 *3 表3中の香料の組成は次の通りである。オレンジ油10部、レモン油10部、クローブリーフ油5部、リナロール5部、グラニオール10部、シトロネロール5部、オイグノール6部、リモネン15部、リナリルアセテート5部、イソボルニルアセテート5部、メチルジヒドロジャスモネート5部、ベンジルベンゾエート5部、デカナール6部、アーデカラクトン3部、アンブレットリド5部
 *4 pHはクエン酸及び水酸化カリウムで調整

[0050]

[表10]